# (19)日本国特許庁(JP) (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平11-281540

(43)公開日 平成11年(1999) 10月15日

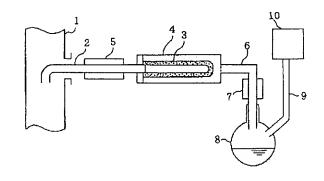
(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記 <del>号</del>	FI	
G 0 1 N 1/22		G 0 1 N 1/22	D
			L
B 0 1 D 53/70		1/02	D
G 0 1 N 1/02		B 0 1 J 20/30	
// B 0 1 J 20/30		B 0 1 D 53/34 1 3 4	E
		審査請求 未請求 請求項の数5 (	)L(全 4 頁)
(21)出願番号	特願平11-15179	(71)出願人 000175272	
		三浦工業株式会社	
(22)出願日	平成11年(1999)1月25日	愛媛県松山市堀江町7番地	
		(72)発明者 本田 克久	
(31)優先権主張番号	特願平10-32100	愛媛県松山市堀江町7番地	三浦工業株式
(32)優先日	平10 (1998) 1月28日	会社内	
(33)優先権主張国	日本(JP)	(72)発明者 ▲浜▼田 典明	
		愛媛県松山市堀江町7番地	三浦工業株式
		会社内	
		(72)発明者 山下 正純	
		愛媛県松山市堀江町7番地	三浦工業株式
		会社内	

# (54)【発明の名称】ダイオキシン類の採取装置

### (57)【要約】

【課題】 採取および採取後の分析が簡単なダイオキシ ン類の採取装置を提供する。

【解決手段】 一つの容器内に粒子態とガス態とを同時 に捕捉するゼオライト捕捉体を設けたことを特徴として いる。そして、前記ゼオライト捕捉体は、原料を焼結成 形し、アルカリ水溶液と混合し、加熱して得られるもの であることを特徴としており、また前記ゼオライト捕捉 体は、原料をアルカリ水溶液と混合し、加熱し、有機質 もしくは無機質からなる結合剤によって成形して得られ るものであることを特徴としている。さらに、前記ゼオ ライト捕捉体は、人工ゼオライトによって成形して得ら れるものであることを特徴としており、また前記人工ゼ オライトが、Ca型人工ゼオライトであることを特徴と している。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一つの容器内に粒子態とガス態とを同時 に捕捉するゼオライト捕捉体を設けたことを特徴とする ダイオキシン類の採取装置。

【請求項2】 前記ゼオライト捕捉体は、原料を焼結成 形し、アルカリ水溶液と混合し、加熱して得られるもの であることを特徴とする請求項1に記載のダイオキシン 類の採取装置。

【請求項3】 前記ゼオライト捕捉体は、原料をアルカ なる結合剤によって成形して得られるものであることを 特徴とする請求項1に記載のダイオキシン類の採取装 置。

【請求項4】前記ゼオライト捕捉体は、人工ゼオライト によって成形して得られるものであることを特徴とする 請求項1に記載のダイオキシン類の採取装置。

【請求項5】 前記人工ゼオライトが、Ca型人工ゼオ ライトであることを特徴とする請求項4に記載のダイオ キシン類の採取装置。

# 【発明の詳細な説明】

## [0001]

【発明の属する技術分野】この発明は、ダイオキシン類 の採取装置に関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】ダイオキシンとは、ポリ塩化ジベンゾパ ラジオキシン(PCDDs)の通称であり、塩素の置換 数と置換位置とにより、8種類の同族体と75種類の異 性体とが存在する。このうち、2.3.7.8-4塩化ジベンゾ パラジオキシン(2,3,7,8-T<sub>4</sub>CDD)は、最強の毒性 を有している。また、同じような構造と性質とを持つ化 30 合物にポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)があり、 塩素の置換数と置換位置とにより、8種類の同族体と1 3 5 種類の異性体とが存在する。一般には、ダイオキシ ンとフランとを総称してダイオキシン類と称している が、ダイオキシン類は、強い急性毒性を有している。

#### [0003]

【発明が解決しようとする課題】このようなダイオキシ ン類は、一般廃棄物や産業廃棄物の焼却炉から発生する ことが知られている。従来、ダイオキシン類の測定分析 に当たっては、以下のような問題点があった。すなわ ち、この測定分析に適用される排ガス試料の採取装置の 構成は、採取管部、ばいじん態を補集するフィルター補 集部、ガス態を補集する液体補集部および樹脂吸着部か らなり、複雑な装置となっていた。これらの構成のう ち、前記フィルター補集部に用いるろ紙は、試料採取前 に洗浄し、真空乾燥させる必要があった。また、前記液 体補集部は、吸収液を入れたガラス製のインピンジャー からなり、採取装置の運搬時などにおいて、破損しない よう取り扱いに注意する必要があった。また、前記液体 補集部は、試料採取中にドライアイスなどで冷却しなけ 50 オキシン類の捕捉に適用されるゼオライト捕捉体の形状

ればならなかった。さらに、前記樹脂吸着部には、XA D-2樹脂を使用するが、試料採取前に長時間のソック レー抽出による洗浄を行った後、充分に乾燥する必要が あった。以上説明したように、前記ダイオキシンの採取 装置および方法においては、装置が複雑であり、操作が 面倒であるとともに、そのため、再採取時の装置の準備 も容易ではなかった。

【0004】また、採取した試料中のダイオキシン類の 分析において、前記フィルター補集部、前記液体補集部 リ水溶液と混合し、加熱し、有機質もしくは無機質から 10 および前記吸着部の各部毎に酸処理および溶媒抽出操作 を行う必要があり、分析操作が面倒であった。

#### [0005]

【課題を解決するための手段】この発明は、前記課題を 解決するためになされたものであって、請求項1に記載 の発明は、一つの容器内に粒子態とガス態とを同時に捕 捉するゼオライト捕捉体を設けたことを特徴としてい

【0006】そして、請求項2に記載の発明は、前記ゼ オライト捕捉体が、原料を焼結成形し、アルカリ水溶液 20 と混合し、加熱して得られるものであることを特徴とし ている。

【0007】そして、請求項3に記載の発明は、前記ゼ オライト捕捉体が、原料をアルカリ水溶液と混合し、加 熱し、有機質もしくは無機質からなる結合剤によって成 形して得られるものであることを特徴としている。

【0008】そして、請求項4に記載の発明は、前記ゼ オライト捕捉体が、人工ゼオライトによって成形して得 られるものであることを特徴としている。

【0009】さらに、請求項5に記載の発明は、前記人 エゼオライトが、Ca型人工ゼオライトであることを特 徴としている。

#### [0010]

【発明の実施の形態】つぎに、この発明の実施の形態に ついて説明する。この発明は、廃棄物の焼却炉などから 発生する排ガス、環境大気および水(たとえば、工場排 水、海水、淡水)からのダイオキシン類の採取におい て、好適に実施できる。この発明におけるダイオキシン 類の採取装置にあっては、一つの容器内に粒子態とガス 態とを同時に捕捉するゼオライト捕捉体が設けられてい

【0011】排ガスの採取において、ダイオキシン類 は、ばいじん態とガス態の両方に含まれるが、両者とも に前記ゼオライト捕捉体により吸着される。前記ゼオラ イト捕捉体の形状としては、円筒形のものが好ましい。 また、環境大気および水からの採取についても、その中 に含まれるダイオキシン類を前記ゼオライト捕捉体によ り吸着することができる。この環境大気からのダイオキ シン類の捕捉に適用されるゼオライト捕捉体の形状とし ては、平板状のものが好ましい。そして、水からのダイ としては、袋状のものが好ましい。

【0012】前記ゼオライト捕捉体の原料としては、ケ イ素とアルミニウムとを含む天然化合物または合成化合 物が用いられる。

【0013】そして、前記ゼオライト捕捉体は、以下に 説明する製造方法によって得ることができる。第一の方 法は、前記原料を適宜な形状に焼結成形した後、アルカ リ水溶液と混合し、加熱して、接触反応により表面をゼ オライト化させる方法である。また、第二の方法は、前 記原料をアルカリ水溶液と混合し、加熱して、接触反応 10 によりゼオライト化させた後、有機質もしくは無機質か らなる結合剤によって適宜な形状に成形する方法であ る。前記各方法において使用するアルカリ水溶液は、N a O H, K O H, N H<sub>4</sub> O H 等の水溶液である。これら の水溶液のうち、NaOH水溶液を使用して製造したゼ オライト捕捉体の孔径は、ダイオキシン類の分子に対し て適当な大きさである。したがって、このゼオライト捕 捉体は、ダイオキシン類を最も効率よく捕捉するので、 NaOH水溶液を使用するのが好ましい。また、前記各 方法における加熱時に加圧すると、ゼオライト化がより 20 促進されることになり、反応時間を短くすることができ る。

【0014】前記のように、この発明の特徴は、ダイオ キシン類の捕捉体として、ゼオライトを使用する点にあ る。ゼオライトは、 $X_mY_nO_{2n}$ ・ $SH_2O$ (X=Na, Ca, Kなどであり、Y=Si+Alであり、Sは不 定)の一般式で表される含水アルミノケイ酸塩である が、この発明では、天然ゼオライトや合成ゼオライトで はなく、人工ゼオライトを用いるのが好適である。

して合成されるゼオライトを言い、ある程度純粋な原料 (ケイ酸や水酸化アルミニウムなど) を必要とする合成 ゼオライトとは区別されるものである。この人工ゼオラ イトには、ゼオライトになりきっていない中間生成物や 活性炭のような有機物が含まれており、ゼオライト純品 の含有率と結晶度は、合成ゼオライトと天然ゼオライト の中間に位置している。しかしながら、人工ゼオライト は、合成ゼオライトより廉価である(天然ゼオライトと 同等またはそれ以下)と云う利点だけでなく、含有する 性能や表面酸性などの有用な特性を有している。また、 陽イオン交換容量は、天然ゼオライトと同等ないし3倍 程度である。

【0016】人工ゼオライトは、市販のものを用いても 良いが、飛灰から製造したものを用いるのがコスト的に 有利である。飛灰として、石炭やパルプなどの焼却灰 は、雑多なものを含まない点で好ましいが、その他、一 般廃棄物や産業廃棄物の焼却灰などを用いることもでき

【0017】人工ゼオライトを製造する場合には、まず 50 【0024】ここにおいて、前記採取管2,前記捕捉体

粒径の細かいものを選んだ飛灰とNaOH水溶液(規定 度2.5N~3.5N)とを、90℃程度で12~28 時間反応させる。その後、塩化カルシウムCaCl2を 2時間程度反応させて、NaをCaと置換する。そし て、水洗した後に粉末を乾燥させれば、Ca型人工ゼオ ライトが生成される。ここにおいて、この処理により生 じた生成物は、正しくは、ゼオライトを含んだ石炭灰の アルカリ処理産物と言うべきものである。

【0018】そして、人工ゼオライトとしては、前記の Ca型人工ゼオライトの他に、Pb型人工ゼオライト、 Ag型人工ゼオライト、Mg型人工ゼオライトなども適 するが、安全面および価格面から見て、Ca型人工ゼオ ライトが最も好適である。

#### [0019]

【実施例】以下、この発明の具体的実施例を図面に基づ いて詳細に説明する。この発明の実施例を示す図1につ いて説明する。図1は、この発明を実施した排ガスから のダイオキシン類の採取装置の構成を示す概略説明図で ある。

【0020】図1において、焼却炉などにおいて、排ガ スが上向きに流れる煙道1に採取管2が差し込まれてい る。この採取管2は、煙道1を流れる排ガスを等速吸引 するようになっている。そして、この採取管2には、ゼ オライト捕捉体3を収容した捕捉体用容器4が接続され ている。

【0021】ここで、このゼオライト捕捉体3の第一番 目の製造方法について説明する。まず、原料を円筒形に 焼結成形した後、2.5~3NのNaOH水溶液と混合 し、加熱下(90℃程度)で接触反応させる。この結 【0015】人工ゼオライトとは、石炭灰などを原料と 30 果、表面がゼオライト化されたゼオライト捕捉体3を得 ることができる。

> 【0022】つぎに、前記ゼオライト捕捉体3の第二番 日の製造方法について説明する。まず、粒径の小さいも のを選んだ原料と2.5~3NのNaOH水溶液とを混 合し、加熱下(90℃程度)で12~28時間反応させ る。その後、有機質もしくは無機質からなる結合剤によ って円筒形に成形すると、ゼオライト捕捉体3を得るこ とができる。

【0023】そして、前記採取管2の途中には、第一冷 不純物 (中間生成物や未燃焼炭素分) に起因して、吸着 40 却部5が設けられている。この第一冷却部5は、採取さ れる排ガスの温度が高い場合に用いられ、前記捕捉体用 容器4へ流入する排ガスの温度を120℃前後に下げる ことにより、ダイオキシン類の2次的な発生を防止す る。前記捕捉体用容器4には、第二冷却部7を備えた冷 却管6が接続されている。この冷却管6は、容器8に接 続されるとともに、この容器8は、真空吸引管9を介し て真空ポンプ10に接続されている。前記第二冷却部7 は、排ガス中に含まれる水分を凝縮させることにより、 前記真空ポンプ10へ水分が流入するのを防止する。

6

用容器 4 および前記冷却管 6 との接続について、さらに 詳細に説明する。前記採取管4は、採取現場での設置お よび採取後の分析などの点から、前記採取管2および前 記冷却管6と着脱自在に接続することが好ましい。すな わち、採取現場では、前記捕捉体用容器 4 を前記採取管 2および前記冷却管6と接続するのみで、前記煙道1に 設置することができる。また、採取後は、前記採取管2 および前記捕捉体用容器 4 を分析場所へ運ぶことができ る。

方法について詳細に説明する。図1において、真空ポン プ10を作動させることにより、煙道1を流れる排ガス の一部が等速吸引されて採取管2へ流入する。この採取 管2へ流入した排ガスは、第一冷却部5を通過する際に 120℃前後に冷却された後、捕捉体用容器4へ流入す る。ここで、排ガス中のダイオキシン類のばいじん態と ガス態とが、ゼオライト捕捉体3により、同時に捕捉さ れる。そして、前記捕捉体用容器4を通過したガスは、 第二冷却部7により冷却されながら、冷却管6を通る。 その際、通過ガス中の水分が凝縮した後、この水分が容 20 4 捕捉体用容器 器8内に貯留される。以上説明したような試料採取は、 検出限界値から想定される排ガス量に達する時間(通 常、排ガス $1\sim3$  N m<sup>3</sup>/ $3\sim4$  時間) 行われる。この ような試料採取を行った後、前記採取管2および前記捕 捉体用容器 4 を取り外し、前記採取管 2 の内部に吸着し たダイオキシン類の溶媒抽出物と前記ゼオライト捕捉体 3に捕捉したダイオキシン類の溶媒抽出物とを合わせて

分析を行う。

#### [0026]

【発明の効果】以上のように、この発明によれば、粒子 態とガス態とを同時に捕捉するゼオライト捕捉体を設け たので、ダイオキシン類の採取装置を簡単な構成にする ことができるとともに、再採取時における装置の準備が 容易になる。そして、採取操作が簡単になり、採取装置 の取り扱いが容易になるとともに、短時間で採取を行う ことができる。また、採取装置の構成が簡単であるの

【0025】つぎに、排ガス中のダイオキシン類の採取 10 で、採取装置が汚染されにくくなる。さらに、試料採取 後は、採取管とゼオライト捕捉体とを分析するのみでよ く、分析を簡単に行うことができる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明を実施するダイオキシン類の採取装置 の構成を示す概略説明図である。

#### 【符号の説明】

- 1 煙道
- 2 採取管
- 3 ゼオライト捕捉体
- - 5 第一冷却部
  - 6 冷却管
  - 7 第二冷却部
  - 8 容器
  - 9 真空吸引管
  - 10 真空ポンプ

【図1】

